

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

特開平10-59744

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月3日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
C03C 15/00		C03C 15/00	E
C03B 20/00		C03B 20/00	
C03C 19/00		C03C 19/00	A
H01L 21/205		H01L 21/205	
21/22	501	21/22	501 M
審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 8 頁)			
(21) 出願番号	特願平8-237319	(71) 出願人	000190138 信越石英株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目22番2号
(22) 出願日	平成8年(1996) 8月20日	(72) 発明者	剣持 克彦 東京都新宿区西新宿1丁目22番2号 信越 石英株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 服部 平八

(54) 【発明の名称】 マット面をもつ半導体工業用シリカガラス物品およびその製造方法

## (57) 【要約】

【目的】 洗浄し易くパーティクルの発生が少なく、不純物元素により汚染されることがない。しかも寸法精度の高いシリカガラス物品及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 表面が微細な多数のエクボ状の凹面と幅が0.5～5μmの多数の溝とからなるマット面を有する半導体工業用シリカガラス物品、及びシリカガラス物品の表面を機械加工して凹凸を設けた後洗浄し、次いで3%以上20%未満のフッ化水素を含有するフッ化水素酸で処理する製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】半導体工業用シリカガラス物品において、その表面に微細な多数のエクボ状の凹面と幅が0.5～5 $\mu$ mの多数の溝とからなるマット面が形成されていることを特徴とする半導体工業用シリカガラス物品。

【請求項2】シリカガラス物品の表面を機械加工して凹凸を設けた後洗浄し、次いで3%以上20%未満のフッ化水素を含有するフッ化水素酸でエッチング処理してマット面を形成することを特徴とする半導体工業用シリカガラス物品の製造方法。

【請求項3】機械加工が粉末状の研磨材による乾式サンドブラストであることを特徴とする請求項2記載の半導体工業用シリカガラス物品の製造方法。

【請求項4】フッ化水素酸によるエッチング処理が4～6%のフッ化水素を含有するフッ化水素酸で25～40分間行うことを特徴とする請求項2記載の半導体工業用シリカガラス物品の製造方法。

【請求項5】エッチング除去量が平均で0.5～5 $\mu$ mであることを特徴とする請求項2記載の半導体工業用シリカガラス物品の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体工業用シリカガラス物品、とくに少なくとも一部にマット面を持つ半導体工業用シリカガラス物品およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、半導体素子の製造には高純度で、比較的耐熱性が高く、しかも耐薬品性の高いシリカガラス製の治具が広く使われている。前記シリカガラス製治具表面には意識的にマット面を設けることがあり、例えば実公昭61-88233号公報には内面が凹凸面（マット面）にされたLPCVD用炉心管が、また、特開平1-170019号公報にはウェハー載置溝の表面がサンドブラストで凸部が形成されたマット面を有するウェハー載置用ポートがそれぞれ記載されている。しかしながら、前記公報記載の治具のマット面はサンドブラストで形成されているところから汚染されやすい上に洗浄しにくいという欠点がある。

【0003】近年、半導体工業の発展とともに使用されるシリカガラス物品には、高い純度、特に表面の高い清浄度が要求されるとともに、自動化を可能にするため高い寸法精度が要求されるようになってきた。上記サンドブラスト法で形成されたマット面を有するシリカガラス物品を用いて半導体製品を処理すると清浄度が十分でないところから半導体製品の汚染が起り、製品の歩留が低いものになった。ガラス表面の表面処理方法としてフッ化水素酸による処理方法が、例えば「ガラス工学ハンドブック」昭和45年7版第575ページに記載されている。このガラス工学ハンドブック記載のフッ化水素酸

による処理はガラス器の装飾的加工を目的とするものであり、半導体工業で使用される石英ガラス物品の表面の清浄度を高めるものではなかった。しかもこのフッ化水素酸による洗浄を従来のサンドブラストされた石英ガラスに適用すると表面から大量の石英ガラスがエッチング除去され、寸法精度を損なうという欠点があった。

【0004】他方、半導体工業で使用される石英ガラス製品をフッ化水素酸で洗浄することも行われているが、その場合フッ化水素酸のみでなく硝酸との混酸を用いることが多い。いずれの場合も5%から10%程度のフッ化水素濃度の液で数分エッチングしエッチング深さを3 $\mu$ m以下にするのが普通である。半導体工業用製品の表面の汚染は通常のガラス細工製品に比べれば格段に少ないのでこのような軽いエッチングが行われている。しかし、このような軽いエッチングではサンドブラスト加工したような凹凸面を十分に洗浄できない。そのため汚染されにくく、かつ容易に洗浄ができ、かつ寸法精度の高い半導体工業用シリカガラス製品の出現が強く熱望されていた。

## 20 【0005】

【発明が解決しようとする課題】こうした現状に鑑み、本発明者等は鋭意研究を重ねた結果、機械的に粗面化処理したシリカガラス物品を特定のフッ化水素酸で処理することで、シリカガラス物品表面に微細な多数のエクボ状の凹面と特定の範囲の幅の多数の溝とからなるマット面が形成でき、汚染されにくく、かつ洗浄が容易であるとともに表面のエッチング除去量が少なく寸法精度の高い半導体工業用シリカガラス製品が得られることを見出し、本発明を完成したものである。すなわち

30 【0006】本発明は、特定なマット面を有し汚染されにくく、かつ洗浄しやすく寸法精度の高い半導体工業用シリカガラス製品を提供することを目的とする。

【0007】また、本発明は、上記半導体工業用シリカガラス製品の製造方法を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成する本発明は、半導体工業用シリカガラス物品において、その表面に微細な多数のエクボ状の凹面と幅が0.5～5 $\mu$ mの多数の溝とからなるマット面が形成されていることを特徴とする半導体工業用シリカガラス物品及びその製造方法に係る。

40 【0009】本発明の半導体工業用シリカガラス物品は、例えば炉芯管、ウェーハ載置用ポート等、半導体工業で使用される治具に代表される物品であり、このシリカガラス物品の表面にはその一部又は全部に微細な多数のエクボ状の凹面（以下ディンプルという）と幅が0.5～5 $\mu$ mの多数の溝とからなるマット面が形成されている。前記ディンプルと溝とからなるマット面を有することで本発明の半導体工業用シリカガラス物品は洗浄が容易となり0.1 $\mu$ mクラスのパーティクルの発生もな

く、その上表面の清浄度が高いのでシリカガラスのバルクとしての高純度を十分に性能として発揮させることができる。さらに本発明のシリカガラス物品はその表面のエッチング除去が平均で0.5~5 $\mu$ mの範囲にあり、自動化に有利とされる $\pm$ 0.05mm以下の寸法精度を維持できる。前記シリカガラス物品に形成される溝幅が0.5 $\mu$ m未満ではマイクロクラックの広がり充分でなく、不純物元素の残留が起こり、また溝幅が5 $\mu$ mを超えるエッチング除去では表面のエッチングオフされる量が0.1mmを超える量となり寸法精度に狂いが生じ自動化が困難となる。

【0010】上記シリカガラス物品を製造するには、まずシリカガラス物品の表面をサンドブラスト、好ましくは乾式のサンドブラストで機械的に粗面化し、次いで洗浄して機械加工で付着したパーティクルを取り除いたのち、フッ化水素含有量が3%以上20%未満、好ましくは4~6%のフッ化水素酸でエッチング処理するのがよい。前記シリカガラス物品の粗面化には従来公知のサンドブラスト法、例えば乾式サンドブラスト法、ダイヤモンドツールによる研削や切断、或はスラリー状の遊離砥粒を用いるウエットブラスト法が用いられるが、好ましくは乾式ブラストがガラス表面からのガラス粉の剥ぎ取りを容易にするとともにクーラント液のマイクロクラックへのしみ込みがなくてよい。前記洗浄によるパーティクルの取り除きには純水でのすすぎとブラッシング洗浄の組み合わせや超音波洗浄等が挙げられるが、超音波洗浄はそのパワーが大き過ぎるとマイクロクラックを成長させ清浄度を低下させるので純水でのすすぎとブラッシング洗浄との組み合わせが好ましい。前記洗浄に続くフッ化水素酸でのエッチング処理では付着パーティクルを溶出するとともに、ガラス表面にディンプルと幅が0.5~5 $\mu$ mの多数の溝とからなるマット面が形成できる。3%以上20%未満のフッ化水素酸による除去量を平均で0.5~5 $\mu$ mにとどめるように処理すると、平均除去量が少ないにもかかわらず洗浄しにくいマイクロクラックが開口して洗浄しやすい溝に変化する。特にフッ化水素の含有量が5%のフッ化水素酸を使用するとパーティクルの溶出と平均エッチオフ量の選択性が最も良好となり、所望の表面状態が得られる。エッチング処理液のフッ化水素含有量が3%未満ではマイクロクラックの開口が少なく不純物元素の洗浄が困難となり、フッ化水素の含有量が20%以上では凹凸もマイクロクラックも総てが大きいディンプルになり、所望の表面状態が得られない。

【0011】

【発明の実施の形態】次に本発明の実施例について述べるがこれによって本発明はなんら限定されるものではない。

【0012】

【実施例】

#### 実施例1

炭化けい素研磨材(320番)を用いてLPCVD用の炉芯管の内面に圧縮空気で研磨剤を吹き付けてサンドブラスト加工した。純水でブラッシングしながら洗浄し、5%フッ化水素酸洗浄槽に35分浸けてエッチングし、更に純水ですすいで乾燥した。得られた炉芯管を走査電子顕微鏡でみたところその表面は図1(a)、(b)に示すように小さなディンプルの集合と、マイクロクラックが開口した幅1 $\mu$ m程度の溝の集合した組織となっていた。前記炉芯管を10%硝酸で表面の汚染物を抽出したが、0.05ppmの検出限界でNa、K、Li、Ca、Feなどを検出できなかった。

【0013】また、上記LPCVD用炉芯管を使用してウエハーを処理したところウエハーには汚染がなく歩留まりも良好であった。

【0014】比較例1

実施例1と同様にサンドブラストした後、純水で超音波洗浄を行った後、5%フッ酸で10分間エッチング処理し更に純水ですすいで乾燥した。得られた炉芯管の表面を走査電子顕微鏡で観察したところ図2に示すように、無数の破砕面で面が構成されており、より高倍率で見るとパーティクルが見られたが、ディンプルも溝も観察されなかった。しかしながらマイクロクラックもあるものと推定される。実施例1と同様に不純物の硝酸抽出テストを行ったところ、Naが22ppm、Caが40ppm、Feが12ppmであった。

【0015】比較例2

実施例1のエッチング処理を50%フッ酸で30分のエッチング処理をした以外実施例1と同様な処理を行った。得られた炉芯管の表面を概観したところ微光沢半透明となっていた。硝酸による不純物抽出テストでは不純物が検出されず、純度的には申し分の無いものであったが、管の厚さが0.4mm減少しており、減圧容器として安全係数が不十分なものであった。走査電子顕微鏡でみると図3に示したように大きいディンプルで覆われており、パーティクルの付着は全くなかった。

【0016】

【発明の効果】本発明の半導体シリカガラス物品は、ディンプルと特定の範囲幅の多数の溝とからなるマット面を有し、洗浄により容易に不純物を除去でき汚染を起こすことが少ない上に表面のエッチング除去量が少なく寸法精度を高く維持でき自動化が容易に行える物品である。しかも、前記シリカガラス物品は、従来使用されている機械的粗面化手段を採用し、それを特定の濃度のフッ化水素酸でエッチング処理することで容易に製造でき、工業的価値の高いものがある。

【図面の簡単な説明】

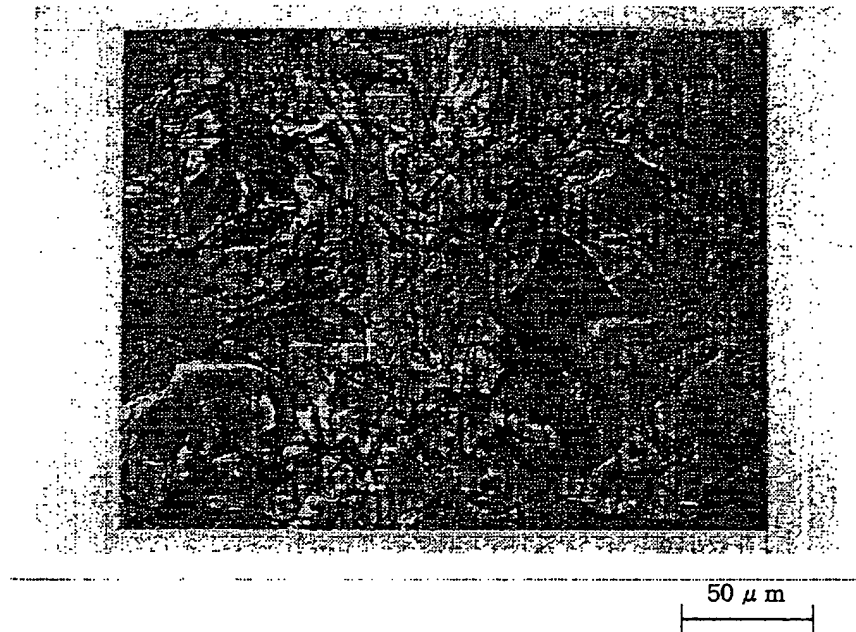
図1は、本発明のシリカガラス物品表面の走査電子顕微鏡2次電子像写真である。(b)は(a)をさらに高倍率で観察したものである。図2は、従来のサンドブラスト

ト法で形成されたマット面を有するシリカガラス物品の表面を示す走査電子顕微鏡写真である。図3は、50%

フッ酸を使用したエッチング処理で得られたシリカガラス物品表面の走査電子顕微鏡写真である。

【図1】

図面代用写真



(a)

【図2】



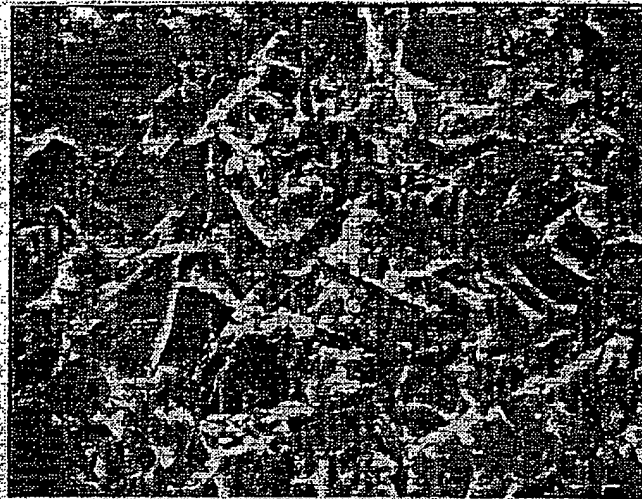
図面代用写真

5  $\mu$  m

(b)

【図3】

図面代用写真



【図4】



図面代用写真

【手続補正書】

【提出日】平成8年10月15日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のガラス物品表面の走査電子顕微鏡2次電子写真である。(b)は(a)を高倍率で観察したものである。

【図2】従来のサンドブラスト法で形成されたマット面

を有するシリカガラス物品表面を示す走査電子顕微鏡2次電子写真である。

【図3】50%フッ酸を使用したエッチング処理で得られたシリカガラス物品表面の走査電子顕微鏡写真である。

【手続補正2】

【補正対象書類名】図面

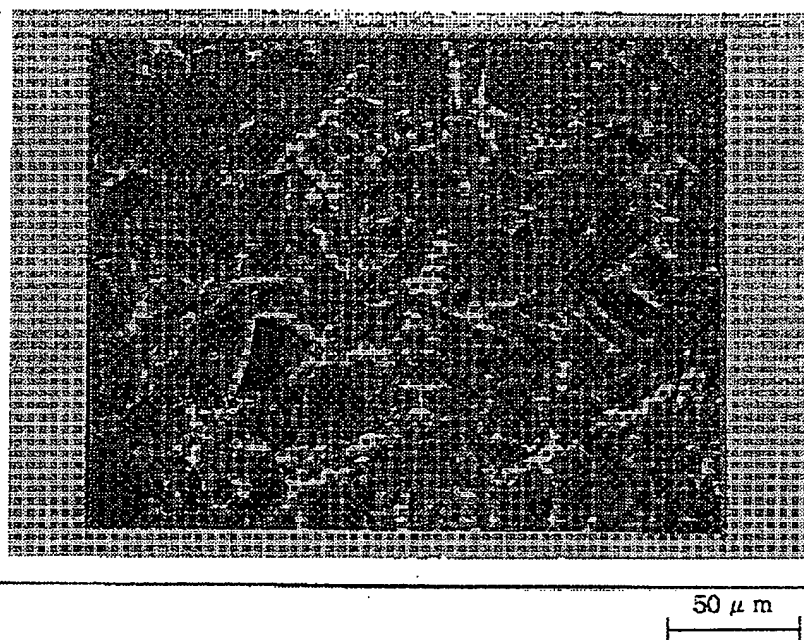
【補正対象項目名】全図

【補正方法】変更

【補正内容】

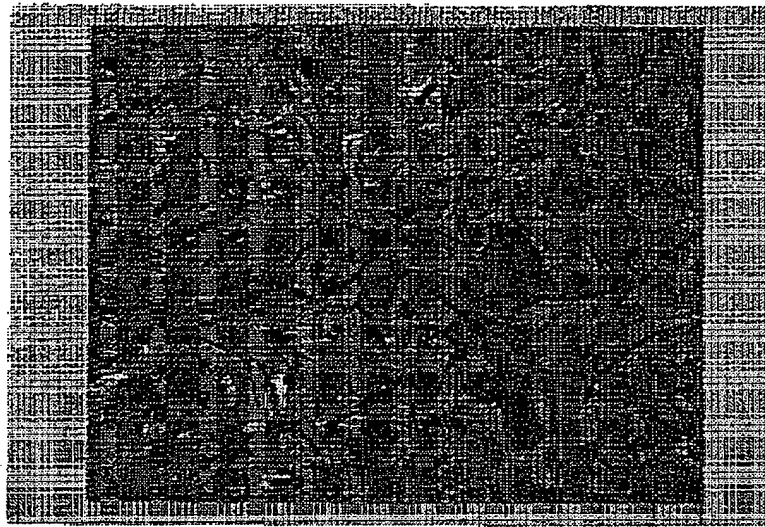
【図2】

図面代用写真



【図1】

図面代用写真



(a)

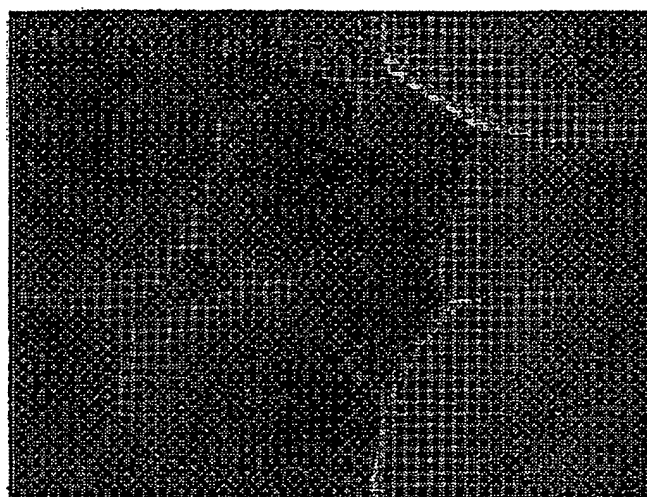


(b)



【図 3】

図面代用写真



50 μm